

⑥ Int. Cl.³
C 10 G 9/20

識別記号

庁内整理番号
2104-4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月6日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 炭化水素の熱分解方法

⑯ 発明者 平松由之

船橋市藤原町3-410-2

⑰ 特 願 昭57-1404

⑱ 出 願 人 出光石油化学株式会社

⑲ 出 願 昭57(1982)1月8日

東京都千代田区丸の内三丁目1

⑳ 発明者 大和勝

番1号

東京都目黒区平町一丁目11番3
号

㉑ 代理人 弁理士 木下貢三

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素の熱分解方法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭化水素を熱分解するにあたり、熱分解管として、その平均内径が15~45mmであり、かつ、管内面の形状が横断面において半円弧状の凹凸を連続させて波形をなす複数条の溝を有し、これらの溝が管の長手方向にらせん状に形成された管を用い、炭化水素の熱分解管内における滞留時間が150ミリセカンド以下となるように、炭化水素を熱分解管内を流通させることを特徴とする炭化水素の熱分解方法。

(2) 特許請求の範囲第1項において、前記管内面の溝の数を5~10個としたことを特徴とする炭化水素の熱分解方法。

(3) 特許請求の範囲第1項または第2項において、前記溝のらせんの管長手方向の傾斜角度を5~20度としたことを特徴とする炭化水素の熱分解方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、炭化水素の熱分解によりエチレン、プロピレン、その他の有用なオレフィンを製造する炭化水素の熱分解方法に係り、特にその熱分解管構造及び熱分解管内での滞留時間の改良に関する。

一般に、炭化水素の熱分解によるオレフィンの製造には、熱分解管を内蔵した熱分解炉を用い、炭化水素を800~950℃に昇温して熱分解したのち、急冷する方法が採用されている。この場合、熱分解管内の流体への伝熱効率を高めるため、熱分解管の内面や外面にフィンあるいは隆起部を設けたり、管を楕円形にするなど種々の工夫がなされている。また、オレフィンの収率、殊に有用なエチレンの収率の向上を図るため、熱分解管内での滞留時間を短かくし、かつ、可及的速かに冷却するなどの工夫がなされている。

しかしながら、反応条件を厳しくして転化率を向上させようとするれば、熱分解管内への生成コーキスの付着が著しくなり、この付着コーキスの除

去操作を頻りに行う必要が生じ、いずれにしても、従来は、熱分解方法全体の効率を向上させえなかつた。

本発明の目的は、オレフィンの収率が高く、かつ、熱分解管内へのコークス析出が少なく、熱分解装置全体の操業率を向上できる炭化水素の熱分解方法を提供するにある。

本発明は、熱分解管として、その平均内径が15~45mmであり、かつ、管内面形状が横断面において半円弧状の凹凸を連続させて波形をなす複数条の溝を有し、これらの溝が管の長手方向にらせん状に形成された管を用い、炭化水素の熱分解管内における滞留時間が150ミリセカンド以下となるように、炭化水素を熱分解管内で流通させるようにして前記目的を達成しようとするものである。

本発明の方法に適用できる炭化水素としては、ナフサから重質軽油まで、及びガス状の脂肪族炭化水素があげられる。

また、本発明に用いられる熱分解炉は、一般の

熱分解炉のいかなる形式でもよいが、多管式熱分解炉が、曲管部がない点から、好ましい。

熱分解管としては、その平均内径が前述のように15~45mmであることが管内反応流体の滞留時間、伝熱量及び経済性の点から必要となる。すなわち、管内径が45mmを超えて大であると、管内流体の単位重量当りの伝熱面積が小さくなり、従つて、管内流体を昇温させるために管内流体の熱分解管内での滞留時間が長くなるからである。一方、管内径を15mmより小さくすると、熱分解管一本当りの処理量が小さくなるため、熱分解管の本数を増やす必要が生じ、炉及び急冷器の構造が複雑となつて経済性、作業性の低下を招くこととなるからである。

熱分解管の内面形状に関しては、前述のようにその横断面における内周形状が、凹凸からなる波形をなす溝を有しており、この溝は管の長手方向にらせん状に形成されたものを用いる。管の内面に設ける溝の数は、5~10個程度が好ましい。これは、管内径に対し、溝の数が5未満では熱分

解管の内厚の差が顕著になり、このため発生する熱応力の部分的差異が長期間の使用において熱分解管の破損を招く虞れがあり、一方、溝の数が10を超えると各溝の幅が狭くなり、コークスが付着しやすくなつて好ましくないからである。

熱分解管の溝におけるらせんの管長手方向に対する傾斜角度は、5~20度とすることが好ましい。この傾斜角度を5度以下にするとらせん状の溝を設けた効果が十分でなく、一方、20度を越えると管内での圧力損失が大きくなるので好ましくないからである。このようならせん状の溝を設けた管は、溶融金属の固化前にねじりを施すことによつて製作された溶連管が適している。

熱分解の条件については、熱分解温度は800~950℃、圧力2kg/cm²G以下、水蒸気対原料炭化水素の重量比0.3~1.0とすることが好ましく、このような条件は通常の炭化水素熱分解に採用されている。また、本発明における反応流体の滞留時間は150ミリセカンド以下とすることが必須であり、これを越える長い滞留時間では、熱

分解管内へのコークス析出の抑制効果が低減し、熱分解装置全体の効率を低下させるからである。

以下、本発明の実施例ならびに比較例を図面を参照しながら、より具体的に説明する。

実施例

第1図には、本実施例に用いられる熱分解装置の概略構成が示されている。この図において、熱分解炉10はバーナ12を有するとともに、複数本、例えば12本の直管式熱分解管14を備えている。これらの熱分解管14の入口側は入口ヘッダ16により連結されるとともに、出口側は出口ヘッダ18により各4本ずつ連結され、入口ヘッダ16には原料供給管20が、各出口ヘッダ18には炉外においてそれぞれ急冷器22が接続されている。

前記原料供給管20にはそれぞれ炭化水素及び水蒸気が供給され、これらの原料は供給管20に設けられた予熱器24、26によりそれぞれ予熱されたのち入口ヘッダ16に供給されるようになっている。

前記各熱分解管14の横断面は、第2図に示されるように、管内面の形状が半円弧状の凹凸を連続させて波形をなす複数条の溝14Aを有し、これらの各溝14Aは、第3図に示されるように、管長手方向に傾斜角度 α 、ピッチPのらせん状に形成されている。このような形状の熱分解管14の具体的な構成は、材質がニッケル・クロム合金のASTM規格HPからなり、外径 $D_0 = 47.6$ mm、溝底部間直径 $d_1 = 32.35$ mm、凸部間直径 $d_2 = 23.1$ mmとされ、従つて、平均内径 $D_A = 27.7$ mm、溝深さ $h = 4.62$ mm、最小肉厚 $t = 7.63$ mmとされ、また、溝数8、溝傾斜角度 $\alpha = 10$ 度、溝ピッチ $P = 400$ mm、各直管式熱分解管長さ L (第1図参照) = 11 mとされ、この熱分解管14を12本用いて熱分解を行なつた。ここにおいて、平均内径 D_A とは、熱分解管14の外径 D_0 から肉厚の最大($t+h$)、最小(t)の平均値の2倍を引いた値、もしくは、溝底部間直径 d_1 と凸部間直径 d_2 との平均値をいう。なお、実測内円周 $S = 124$ mmと平均内径円周 $C = \pi \cdot D_A = 86.978$ mmとから断面

損失が増大し、かつ、熱分解管14の伝熱効果が低下して熱分解管14の外表面温度が上昇した。この温度が 1092°C に達したところで、熱分解管14の強度ならびに寿命を考慮して熱分解を中断し、デコーキングを行つた。熱分解管14の外表面温度の限界と、熱分解管14内の圧力損失とは相関関係があるので、圧力損失の増大の特定値をもつて熱分解中断の目安とし、この特定値を用いた場合の熱分解の連続運転可能な期間を求めた値を第3表に示す。

第3表 圧力損失と連続運転可能期間

炭化水素の種類	熱分解管出口圧力 (kg/cm ² ・G)	熱分解管入口圧力 (kg/cm ² ・G)		熱分解管内圧力損失 (kg/cm ² ・G)		連続運転 可能な期間 (日数)
		初期	終期	初期	終期	
ナフサ	1.0	1.9	4.0	0.9	3.0	28
バキューム・ガスオイル	1.5	3.0	5.0	1.5	3.5	20
水添脱炭ガスオイル	1.5	3.0	5.0	1.5	3.5	20

また、この場合の熱分解生成物の収率を第4表に示す。

率 S/C を計算すると $S/C = 1.426$ となり原料の接触面積が大幅に増加していることが判る。

炭化水素の原料としては、第1表に示す性状のナフサ、バキューム・ガスオイル(減圧軽油)及び水添脱炭ガスオイルを用いた。

第1表 原料炭化水素の性状

炭化水素の種類	比重	沸点範囲($^\circ\text{C}$)
ナフサ	0.680	86~320
バキューム・ガスオイル	0.857	239~545
水添脱炭ガスオイル	0.885	305~554

熱分解の条件は第2表に示す通りである。

第2表 熱分解条件

炭化水素の種類	スチーム/炭化水素 (重量比)	熱分解管内 入口温度 出口温度 ($^\circ\text{C}$)		滞留時間 (ミリ秒)
		入口温度	出口温度	
ナフサ	0.5	600	850	100
バキューム・ガスオイル	1.0	510	830	80
水添脱炭ガスオイル	1.0	510	830	80

このような条件で熱分解を行なうことにより、熱分解管14内にコーキングが生じ、管内の圧力

比較例

熱分解管として、外径 39.9 mm、内径 26.9 mmの内外径同心の平滑円管を用いるほかは、前記実施例と同条件でナフサの熱分解を行ない、連続運転したところ、連続運転可能な期間は13日であつた。また、第1表における各種炭化水素の熱分解生成物の収率を第4表中に示す。

第4表 熱分解生成物の収率

	ナフサ		バキューム・ガスオイル		水添脱炭ガスオイル	
	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例
エチレン	32.7 ^g	31.4 ^g	30.0 ^g	29.0 ^g	22.5 ^g	21.6 ^g
プロピレン	16.3	16.4	14.6	14.4	12.3	12.0
ブタジエン	4.8	4.8	6.7	6.7	4.5	4.6
H ₂ +炭C ₁ ~C ₄	27.0	27.9	19.3	20.1	18.6	18.8
凝状炭化水素	19.2	19.5	29.4	29.8	42.1	43.0

以上の実施例ならびに比較例から、本発明の熱分解方法によれば、コーキングを著しく抑制することができて熱分解装置全体の操業率を向上でき、かつ、オレフィン族にエチレンの収率を向上でき

ることがわかる。これら収率向上の数値は小さいが、通油量が大であるから、その経済的效果は大である。

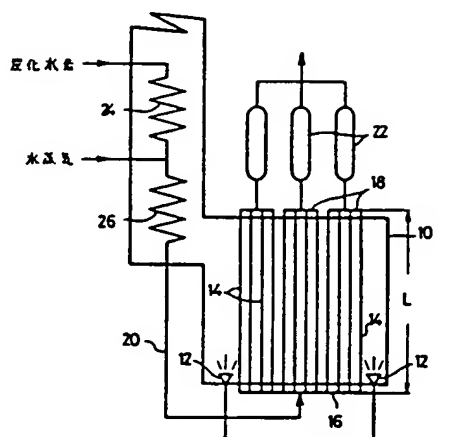
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例及び比較例に用いられた熱分解炉の概略構成図、第2図は本発明の実施例に用いられた熱分解管の拡大横断面図、第3図は第2図の熱分解管における一条の溝形状を示す管内面展開模式図である。

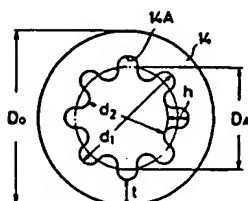
10…熱分解炉、14…熱分解管、14A…溝、
20…原料供給管。

代理人 弁理士 木 下 實 三

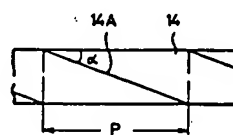
第1図



第2図



第3図



手続補正書(自発)

昭和58年3月16日

特許庁長官 西村和央 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許 第1404号

2. 発明の名称
炭化水素の熱分解方法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号

出光石油化学株式会社

代表者 大和 丈夫

4. 代理人

〒151

〒 所 東京都渋谷区代々木二丁目20番19号東洋ビル2F

電話(03)320-1421

氏 名 (〒908) 弁護士 木下 貢三

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

1707

特願58-132081(5)

- (1) 明細書第7頁第10行の「平均内径D_A・27.7」の次に「 π 」を加える。
- (2) 明細書第9頁第5行の「デコーキングを行つた。」の次に「このデコーキングに要した時間は約5時間であつた。」を加える。
- (3) 明細書第10頁第4～5行の「連続運転したところ、」を「熱分解管の表面温度が1092℃に達したときデコーキングを行つた。このデコーキングに要した時間は約10時間であつた。この場合の」に改める。

以上

ENGLISH SYNOPSIS OF THE JAPANESE
PATENT APPLICATION LAID-OPEN NO.58-132081

The invention relates to a method of thermally decomposing hydrocarbon, and more particularly to an improvement of a residence time of the hydrocarbon in a thermally decomposing tube by its specific construction.

The thermally decomposing tube is formed to have an average inner diameter within 15-45 mm and a plurality of fins spirally elongated in the axial direction of the tube. The number of ribs is preferably 5 to 10, and angle of inclination is preferably 5° to 20° .

With this arrangement, the residence time of the hydrocarbon flowing in the tube is maintained at 150 mm/sec. or less, so that the adhering of coke to the inner wall surface of the tube can be reduced.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.